

⑤ Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 08 F 8/20//  
C 08 F 8/46  
C 09 D 3/74  
C 09 D 5/00

⑥ 日本分類  
26(3) F 112.1  
26(3) F 121  
24(3) B 822.1  
24(3) C 91

⑨ 日本国特許庁

# 特 許 公 報

⑪ 特許出願公告

昭50-10916

⑫ 公告 昭和50年(1975)4月25日

庁内整理番号 7188-48

発明の数 1

(全 11 頁)

1

2

⑭ カルボキシル基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィン塩素化物の製法

⑮ 特 願 昭 45-11081

⑯ 出 願 昭 45(1970)2月7日

優先権主張 ⑰ 1969年2月7日 ⑱ アメリカ  
国 ⑲ 797700

⑳ 発 明 者 ポール・デニス・フォルセンロー  
ゲン

アメリカ合衆国テキサス州ロング  
ビュー・コールマン・ドライブ  
1005

同 ウィンデル・クラーク・ワトキン  
ス

アメリカ合衆国テキサス州ロング  
ビュー・オーバーン・ドライブ  
1605

同 ヒュー・ジョン・ハグメイヤー・  
ジュニア

アメリカ合衆国テネシー州ロング  
ビュー・アザリー・サークル2007

㉑ 出 願 人 イーストマン・コダック・カンパ  
ニー

アメリカ合衆国ニューヨーク州  
14650 ロチェスター市ステー  
ト・ストリート343

㉒ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

## 発明の詳細な説明

本発明は、ポリ- $\alpha$ -オレフィン塩素化物とその製造法に関するものである。本発明の関るところの観点の一つは、カルボキシル基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィンを塩素化することによって得られるポリ- $\alpha$ -オレフィン塩素化物とその製造法にある。本発明の関るところの今一つの観点は、カルボキシル基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィン塩素化物で、下塗剤もしくは下地に対する被膜として用

いるものにある。

ポリ- $\alpha$ -オレフィン塩素化物の製造法は既知の技術である。そのようなポリ- $\alpha$ -オレフィンの一つは、塩素化ポリエチレンである。塩素化ポリエチレンの一製造法では、ポリエチレンのスラリーを作り、次に攪拌しつつこのポリエチレンスラリー中に、塩素含有量が所期の値に達するまで塩素ガスを通ずることによって塩素化が行われる。これらのポリエチレン塩素化物は、被膜工業において下塗剤として使用されて来た。これらのポリエチレン塩素化物はまた、良好な堅牢性と可撓性と化学耐性を有する被膜を形成する。しかしながら、これらの被膜は下地に対する接着性に乏しく、下地から簡単にはがれてしまう。カルボキシル基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィン塩素化物を、例えば、塩素とマレイン酸無水物とを同時にポリエチレンと反応させることによって製造する方法も既知の技術である。これらのポリ- $\alpha$ -オレフィン塩素化物は被膜に作ることが出来るけれども、これらの被膜は接着性に乏しく、また熱に対して安定でない。このようなわけで、ポリ- $\alpha$ -オレフィン塩素化物で、良好な熱安定性、堅牢性、可撓性および化学耐性を有するのみならず、下地に対して良好な接着性を有する下塗剤もしくは被膜を形成しうるようなもの、を供給しうれば、現状の技術においては一進歩であると言えよう。

従つて、本発明の目的の一つは、改良された物理的性質を有する塩素化ポリ- $\alpha$ -オレフィン組成物を製造する新しい方法を与えることにある。

本発明の今一つの目的は、カルボキシル基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィン塩素化物を与えることにある。

本発明の更にもう一つの目的は、カルボキシル基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィン塩素化物で諸物理的性質の改良された被膜を形成しうるものを与えることにある。

本発明の更にもう一つの目的は、カルボキシル

3

基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィン塩素化物で、ポリ- $\alpha$ -オレフィン下地に対し被膜もしくは下塗を形成しうるようなものを与えることにある。

本発明のその他の目的と利点に関しても、本技術に通曉した者にとっては、以下の陳述および請求から明瞭となろう。

本発明によれば、カルボキシル基を含有する非晶性および結晶性のポリ- $\alpha$ -オレフィンは、塩素化されてカルボキシル基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィン塩素化物となりうるが見出された。カルボキシル基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィンは不活性溶媒に溶解され、塩素ガスによつて塩素化されることが出来る。塩素化は紫外光または適当なフリーラジカル触媒の存在下で行われる。これらのカルボキシル基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィン塩素化物の作る被膜および下塗は、改善された物理的性質を有し、ポリ- $\alpha$ -オレフィン下地上にも用いることが出来る。

カルボキシル基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィンを作るには、炭素原子2ヶ以上を有する $\alpha$ -オレフィンから作つた低粘度の非晶性および結晶性のポリ- $\alpha$ -オレフィンと、不飽和ポリカルボン酸、その酸無水物またはエステルとを、望ましくはフリーラジカルの存在下で反応せしめればよい。一つの適当な単一重合体もしくは共重合体低粘度ポリ- $\alpha$ -オレフィンは、通常の方法で作られた通常の高分子量ポリ- $\alpha$ -オレフィンを熱分解することによつて作ることが出来る。これらのポリ- $\alpha$ -オレフィンには、例えば、高、中および低密度ポリエチレン、結晶性ポリプロピレン、非晶性ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリペンテン-1、エチレン/プロピレン共重合体などがある。例えば、通常の方法で一つの適当なものは、米国特許第3412078号の方法で作られるポリプロピレンである。

通常のコモ重合体または共重合体の熱分解を行うには、温度を上げて重合鎖の分裂を起さしめるのであるが、分裂の起る点は明らかに重合体の鎖の分岐点のところである。分解の程度は反応時間と温度によつて調節され、熱分解によつて得られた低分子量重合体の溶融粘度が190℃において100-5000 cp. (ASTM-D1238-57 Tにより0.04±0.0002インチ(0.10±0.0005 cm)のオリフィスを用いる)の範囲

4

にあり、テトラリン中145℃で測定された対数粘度が約0.1から0.5であるようにする。時間、湿度および攪拌を注意深く行うことにより、最初の高分子量重合体よりも、比較的分子量分布の狭い熱分解ポリ- $\alpha$ -オレフィンが得られる。分解は290℃から約425℃までの温度で行われる。通常の高分子量重合体を熱分解することによつて作られたこれらの低粘度ポリ- $\alpha$ -オレフィンは、そのままでは乳化することが出来ないが、不飽和ポリカルボン酸、その酸無水物もしくはエステルとの反応に際し、酸価およびケン化価が上昇して15を越えるようになり、乳化可能の物質となる。酸価およびケン化価が15以下ならば、その物質は乳化不可能である。

今一つの適当な低粘度ポリ- $\alpha$ -オレフィンを作るには、溶融粘度が190℃で測定して約100から5000 cp. (ASTM-D1238-57 Tにより0.04±0.0002インチ(0.10±0.0005 cm)のオリフィスを用いる)になるまで重合させる。これらの低粘度ポリ- $\alpha$ -オレフィンを、不飽和ポリカルボン酸、その酸無水物またはエステルと、通常350℃以下の温度で、好ましくは約150-300℃で、触媒として用いられるフリーラジカル源の存在下で反応せしめる。適当なフリーラジカル源としては、例えばジ-三級ブチルパーオキサイド、三級ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイドのような過酸化物、またはアゾビス(イソブチロニトリル)のようなアゾ化合物、または放射線源などがある。適当な放射線源としては、例えばコバルト、ウラン、トリウムなどの他に紫外線も含まれる。有機不飽和ポリカルボン酸、その酸無水物またはエステルは、本発明では、低粘度ポリオレフィン重量に対し約1から10%を用いることが望ましい。フリーラジカル源を用いることによつて、反応温度は低下せしめられる。過酸化物またはフリーラジカル剤の使用量は一般に極めて少量でよく、低粘度ポリ- $\alpha$ -オレフィン重量に対し約0.01から約0.5%位のものである。反応は、回分式で行つても連続式で行つてもどちらでもよいが、接触時間は約10分から約2時間位である。

適当な不飽和ポリカルボン酸および酸無水物としては、例えばマレイン酸、マレイン酸無水物、

5

フマル酸、シトラコン酸無水物、アコニチン酸無水物、およびイタコン酸無水物などがある。適当なエステルとしては、例えばマレイン酸メチル、エチル、ジメチル、フマル酸ジメチル、マレイン酸メチルエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジブピルなどの半エステルまたは完全エステル、もしくは、例えばクエン酸のように、反応温度にまで高めればこれらの化合物を生ずるような化合物が含まれる。これらによつて変成された低分子量ポリ- $\alpha$ -オレフィン組成物は、190℃における溶融粘度100-5000 cp-を有し、ケン化価は少くとも6、良い場合には約7-30を有する。本発明では、生成物の溶融粘度は少し増加することが観察されている。この溶融粘度の増加は、わずかながら架橋結合が生ずるか、ロウ状物質とマレイン酸無水物との共重合によるものと思われる。

6

※ ケン化価を決定する一つの方法は次の如くである。試料約4gを500mlの耐アルカリ性エーレンマイヤーフラスコ中に秤取し、蒸留キシレン100mlを加える。還流用凝縮器をつけて1時間加熱する。溶液を75℃もしくはそれ以下にまで冷却し、標定した0.1N KOH エタノール溶液30mlをビュレットで加える。還流しながら45分間加熱する。冷却後、ビュレットで、標定した0.1N  $\text{CH}_3\text{COOH}$  キシレン溶液を混合物がフェノールフタレンで酸性を呈するまで加える。 $\text{CH}_3\text{COOH}$  を少くとも1ml過剰に加える。溶液を還流しながら15分間再加熱する。加熱をやめ、水5mlを加え、0.1N KOH エタノール溶液でかすかにピンクを呈する終点まで滴定する。同じ方法で、同量の試薬と同様の加熱時間をもつて空試験を行う。

※ 計算式：

(試料に対し)

(空試験に対し)

$$\frac{[(\text{ml} \cdot \text{KOH} \times \text{N}) - (\text{ml} \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \times \text{N})] - [(\text{ml} \cdot \text{KOH} \times \text{N}) - (\text{ml} \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \times \text{N})] \times 5.61}{\text{g. 試料}}$$

#### ＝ケン化価

未反応の不飽和ポリカルボン酸を反応混合物から分離するには、溶融物の温度を200から300℃の間に保ちながら不活性ガスでバースすればよい。未反応不飽和ポリカルボン酸を除去した後、水蒸気ストリッピング、溶媒抽出、または水性の媒体中へ溶解し、溶媒もしくは水を除去することによつて遊離させるなどの方法で、変成ポリ- $\alpha$ -オレフィンを更に精製することが出来る。

塩素化過程は溶液中で行われ、回分式または連続式のいずれで行つてもよい。使用する溶媒は、塩素および反応の主たる副生成物である塩化水素に対し不活性のものでなければならない。適当な溶媒としては、ハロゲン化芳香族類および四塩化炭素のようなハロゲン化脂肪族類が含まれる。溶媒は純度の高いことが必要で燃焼灰分を与える成分は100 ppm 程度以下の極めて少量でなければならない。溶媒は無色で、高分子生成物から容易に除去できるように低沸点のものである必要がある。附言すれば、塩素化ポリ- $\alpha$ -オレフィン生成物中の灰分含量は、ポリマー重量に対し約

0.01%以下であることが望ましい。

カルボキシル基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィンの塩素化用溶媒中の濃度はいろいろ変えうるが、一般に約20% (重量) を越えてはならず、約5から12% (重量) の範囲が好ましい。濃度が約20% (重量) を越えると、溶液の粘度が高くなつて、適度な攪拌を行うことが難しくなる。塩素化反応の温度もまたいろいろ変えうるが、160℃位になると塩素化ポリマーが分解され易くなる。50℃以下の塩素化温度では反応が極めて遅い。一般に、塩素化に好ましい温度範囲は、約50から約120℃の間である。ある場合には、液相中への塩素の溶解度を上げるために、適当な塩素圧の下に反応を行わせることが望ましいこともある。一般に、適当な溶媒に溶かしたポリ- $\alpha$ -オレフィンの溶液をよく攪拌しながら、塩素ガスを加えるだけで反応が行われる。

塩素化反応の進行を追うにはいろいろの方法がある。好ましい方法は、一定時間ごとに塩素化ポリ- $\alpha$ -オレフィンの試料を採取し、このポリマ

7

一の密度を測定する。塩素含量は密度に直接的に  
関係し、また塩素含量対粘度増加の関係を示すグ  
ラフからも決定されうる。他の塩素含量決定法と  
しては、(1)反応混合物の粘度を測定するかまたは、  
(2)反応の際に遊離される塩化水素の量をはかる方  
法がある。所定の塩素含量に達した時、高分子生  
成物を分離するには、既知の技術であるいろいろ  
な方法のうちのどれかによればよい。溶媒は熱ガ  
スによるストリップングまたは真空蒸溜によつて  
除去されうる。

カルボキシル基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィン塩  
素化物の塩素化は、所定の塩素含量が得られるま  
で行われる。下塗用のカルボキシル基を含むポリ  
- $\alpha$ -オレフィン塩素化物の塩素含量は、約10  
から約30% (重量)、好ましくは17から20、  
そして最も望ましいのは18% (重量) である。  
これらの高分子塩素化物は、特にポリ- $\alpha$ -オレ  
フィン表面に対する下塗剤として用いられる。カル  
ボキシル基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィン塩素化  
物の塩素含量10% (重量) 以下のものは、溶解  
度が低すぎて、下塗剤の用途には不適である。塩  
素含量が30% (重量) 以上の場合、ポリマー  
は大変溶解しやすく、下塗上に上塗被膜をかける  
時に再溶解を起す。最も望ましい塩素含量が約  
18% (重量) であつて、良好な溶解性を示すば  
かりでなく、下塗上に上塗被膜をかける時に再溶  
解しないような下塗被膜を形成する。被膜として  
の用途には、カルボキシル基を含むポリ- $\alpha$ -オ  
レフィン塩素化物中の塩素含量は、約60から約  
70% (重量)、好ましくは65から約69%  
(重量)、そして最も望ましいのは67% (重量)  
である。これらのポリオレフィン塩素化物は、金  
属面のような表面に優れた被膜を形成し、堅牢性、  
可撓性、安定性および耐溶剤性が良好である。  
60% (重量) 以下の塩素含量のポリマーの作る  
被膜は柔軟すぎ、70% (重量) 以上の塩素含量  
のポリマーの作る被膜は脆すぎる。被膜用溶液は、  
ポリ- $\alpha$ -オレフィン塩素化物のほか、安定剤、  
増量剤、顔料、可塑剤、樹脂質修飾剤、溶媒など  
の、表面被膜あるいは塗料用の典型的な添加剤を  
加えることができる。

下塗剤としての使用には、カルボキシル基を含  
むポリ- $\alpha$ -オレフィン塩素化物は、溶液として  
塗布されるのが望ましい。このような溶液を作る

8

のに好ましい溶媒は、トルエンおよびキシレンの  
ような芳香族の溶剤である。下塗溶液中のカルボ  
キシル基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィン塩素化物の  
濃度は、約3から約10% (重量)、好ましくは  
5%、である。10%以上含有するものは、粘度  
が高すぎて噴霧することが出来ず、また3%以下  
のものは、塗布表面を適度に下塗するに十分な塩  
素化物を含まない。5%含有のものが最も望まし  
く、この溶液は表面に容易に噴霧がけ出来ると共  
に、塗布表面を下塗するに適量の塩素化物を含ん  
でいる。

被膜としての使用にも、塩素化物は溶液として  
塗布されることが望ましい。下塗を作る時に用い  
たと同じ溶媒が、被膜用溶液にも用いられる。被  
膜用溶液の塩素化物含量は、一般に20から50  
% (重量)、好ましくは33% である。20%以  
下の溶液は、連続的な被膜を形成するのに十分な  
だけ、カルボキシル基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィ  
ン塩素化物を含有せず、また50%以上の溶液は、  
粘稠すぎて連続的な被膜を形成出来ない。

下塗剤を通常の塗料配合物に加えて、表面の塗  
装と下塗を同時に行いうることもまた附言されね  
ばならない。

カルボキシル基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィン塩  
素化物は、いろいろな種類の下地に、下塗剤もし  
くは被膜として使用することが出来る。そのよう  
な下地としては、ポリエチレンおよびポリプロピ  
レンのようなポリオレフィン類、および銅線、アル  
ミ箔、鋼などのような金属面が含まれる。これ  
らの下塗剤は、ポリオレフィン類のような物の表  
面に、通常のラッカーまたはエナメルによる被覆  
を行いうるようにする。これらの下塗剤はまた、  
このような物に通常の印刷操作で印刷を行いうる  
ようにする。これらのカルボキシル基を含むポリ  
オレフィン塩素化物は、ポリエチレンの表面に通  
常の印刷工程で図案を印刷出来るようにするため  
の下塗剤を与えるのである。このことは、ポリ-  
 $\alpha$ -オレフィン材に印刷するために、火炎処理も  
しくはコロナ放電を行う必要をなくしたのである。  
本発明は、以下にあげる望ましい実施例によつ  
て更に説明されるが、これらの実施例は、単に例  
示のために掲げられたものであり、本発明の範囲  
を限定する意図のものではないことを了解された  
い。

9

## 例 1

結晶度の高い高分子量のポリプロピレンで、ヘプタン指数が95%より大きく、対数粘度が約2.0のもの、約250グラムをとり、丸底ガラスフラスコ中に入れた。フラスコ中の空気を乾燥チツソでバージして除き、350℃に保つたウッド金属浴中に注意深く浸した。ポリマーが熔融した後、350℃に保ちつつ約1時間攪拌した。フラスコを金属浴からはずし、ポリマーが約200℃まで冷えた後、それをフラスコから金属皿上にあ

けた。周囲の温度にまで冷えた時、硬く脆いロウ状の物質が得られ、容易にくだくことが出来、熔融粘度は190℃で約3300 cp、対数粘度は約0.42であつた。

低粘度の熱分解ポリマーもまた、上記の方法で、

高分子量のポリ-1-ブテン、ポリ-1-ペンテン、ポリ-1-ヘキセン、ポリ-1-メチル-1-ペンテンおよびポリ-1-ドデセンから作られた。

例 2

例1の方法で作られた低粘度ポリプロピレンで、熔融粘度3300 cp、対数粘度約0.42のもの、約120グラムと、マレイン酸無水物7.5グラムとを、金属製スリーブ攪拌器と、滴下漏斗と、反応混合物から沸騰して出たマレイン酸無水物を還流するため蒸気衣で覆つた凝縮器とを取つた三口フラスコ中に入れた。フラスコを200℃に温度調節してある金属浴中に沈めた。混合物が熔融した後、攪拌し、乾燥ヘプタン10 ml中に溶かしたジ-*n*-ブチルパーオキサイド(0.38 g)を、反応混合物を攪拌しながら滴下漏斗から一滴ずつ滴下した。このようにしてジ-*n*-ブチルパーオキサイド溶液を全部加えるのに、約30分かかった。反応混合物を200℃で更に30分間攪拌した。この後、フラスコを金属浴からはずし、金属皿にあげた。生成物は明るい色をした物質で、目に見えるような黒い斑点もしくは変色した生成物は認められなかつた。最終生成物の熔融粘度は、190℃で3600 cp、であり、抽出物のケン化価は16であつた。

## 例 3

高分子量のポリエチレンで、密度約0.918、熔融指数約1.0のもの約250グラムをとり丸底ガラスフラスコ中に入れた。乾燥チツソでバージ

10

して、フラスコ中の空気を除き、390℃に保つたウッド金属浴中に注意深く浸した。ポリマーが熔融した後、攪拌し、390℃に約1時間保つた。フラスコを金属浴からはずし、ポリマーが約200℃まで冷えた後、フラスコから金属皿上にあげた。ほぼ周囲の温度まで冷えた時、硬いロウ状物質が得られ、このものは容易にくだけ、150℃における熔融粘度2500 cp、対数粘度約0.2を示した。

## 例 4

1リットルの三口フラスコに、攪拌器と、蒸気衣で覆つた凝縮器と、温度計およびチツソ導入口とを取付けた。このフラスコに、例3の方法で作られた熱分解低粘度ポリエチレンで、密度約0.925、150℃における熔融粘度2500 cp、のもの、400 gと、マレイン酸無水物20 gとを入れた。反応混合物を275℃で熔融し、45分間攪拌した。反応の間中、生成物はチツソ中に保たれた。反応後、混合物を200℃まで冷却し、チツソで1時間バージした。得られた生成物は明るい褐色を呈し、無臭であつた。生成物は、150℃における熔融粘度2600 cp、ケン化価14を示した。

マレイン酸無水物のかわりに、マレイン酸またはフマル酸を用いた時も、同様の結果が得られた。

## 例 5

直接に作られた低粘度ポリエチレンで、150℃における熔融粘度約9000 cp、密度約0.907のものをを用いて、例4の方法に従い、反応時間3時間をかけて反応を行わせたところ、150℃における熔融粘度約9200 cp、対数粘度0.37、ケン化価18.8を有する乳化可能な生成物が得られた。

## 例 6

固有粘度0.27をもつ非晶性ポリプロピレン125 gと、マレイン酸無水物6.3 gとをとり、300 mlのステンレススチール製振動型オートクレブ中に入れた。オートクレブ中の空気を乾燥チツソでバージし、325℃に加熱して、振動を行いつつ、この温度に30分間保つた。オートクレブから取出された生成物は、ロウ状の物質で、固有粘度0.2、ケン化価約31.5、流動点64-78℃、押込み硬さ29(25℃で、50 gの荷重を5秒間かけて測定した)、を示した。

11

低粘度マレイン酸化ポリマーは、上の方法で、非晶性50/50プロピレン/1-ブテン共重合体、95/5プロピレン/1-ペンテン共重合体、90/10プロピレン/1-ヘキセン共重合体、80/20プロピレン/4-メチル-1-ペンテン共重合体、75/25プロピレン/1-ドデセン共重合体、および90/10 1-ブテン/1-ヘキセン共重合体からも作られた。

## 例 7

非晶質90/10プロピレン/1-ブテン共重合体で、190℃における熔融粘度3000 cp.のもの125gを取り、丸底ガラスフラスコ中に入れた。乾燥チツソでフラスコをフラッシュし、325℃に保った金属浴中に注意深く浸した。熔融マレイン酸無水物(6.25g)を、15分以上かけて、攪拌しつつ徐々に加えた。フラスコの一つの口に蒸気加熱凝縮器をつけて、マレイン酸無水物のロスを防いだ。反応混合物は、32.5℃で更に30分間攪拌した後、200℃にまで冷し、フラスコから金属皿上にあげた。明るい黄褐色の生成物が得られ、190℃における熔融粘度2975 cp.、対数粘度0.22、ケン化価9.7を示した。

## 例 8

低粘度ポリプロピレンで、190℃における熔融粘度750 cp.を有するもの、約150グラムと、マレイン酸無水物7.5グラムとを、500mlの丸底ガラスフラスコ中に入れ、例2の方法に従って反応させた。反応混合物を200℃に加熱し、約1時間攪拌した。生成物をフラスコから金属皿上にあげた。カルボキシル基を含むポリプロピレンは、190℃における熔融粘度730 cp.ケン\*

12

\*化価30を示した。

低粘度ポリマーは、上の方法で、熱分解低分子量50/50プロピレン/1-ブテン共重合体、95/5プロピレン/1-ペンテン共重合体、90/10プロピレン/1-ヘキセン共重合体、80/20プロピレン/4-メチル-1-ペンテン共重合体、75/25プロピレン/1-ドデセン共重合体、および90/10 1-ブテン/ヘキセン共重合体からも作られた。

## 例 9

例8のカルボキシル基を含むポリプロピレン200グラムを、1500mlの蒸溜クロロベンゼン中に溶解し、攪拌器および塩素ガスの入口と出口を取付けた3リットルの三口フラスコに入れた。115-117℃で混合物を攪拌しつつ、塩素を1分間2.44gの流速で55分間通した。クロロベンゼンを真空でストリップしてポリマーから分離し、かわりにキシレンを入れた。均一な溶液が得られた。塩素化物の固体試料を遊離させ分析を行った。塩素含量は約18%であった。

## 例 10

例9によるマレイン酸化ポリオレフィン塩素化物を未処理のポリプロピレンの下塗剤として試験し、通常の自動車用塗料を上にかけた。

未処理ポリプロピレン板2枚に、ポリマーのキシレン溶液を噴霧がけし、フラッシュで乾燥した(被膜厚み、0.5ミル(0.0013mm))。これらの上に、通常の自動車用塗料(一つはエナメル、一つはラッカー)をかけた。これらの板を乾燥器中、60℃で1時間乾燥し、接着性をカミソリの刃で切裂きセロハンテープを用いてテストした。

	アクリルフォード エナメルトップコート黒	デュボン アクリル ラッカートップコート黒
下塗なし	持上り-接着性なし	持上り-接着性なし
マレイン酸化ポリプロピレン塩素化物	持上りなし、 接着性優秀	持上りなし、 接着性優秀

## 例 11

エチレン-酢酸ビニル共重合体20gとマレイン酸化ポリプロピレン塩素化物30gとを、100℃でキシレン950g中に攪拌しながら溶解して溶液とした。冷却したら直ぐに、溶液をポ

40 リプロピレンの成型品に噴霧がけした。この被膜を30分間空気乾燥すると、厚み0.05から0.10ミル(0.00013から0.00025mm)の被膜が得られた。次に、これら下塗後のポリプロピレン成型品に、多数の市販のペイントおよび

13

14

コーティングを用いて上塗を施した。接着性の決定は、カミソリの刃で被膜を切裂きセコハンターで被膜を持上げることによつて行つた。被膜が\*

\*持上らなければ優秀な接着性が得られていた。結果は次の如くである：

上 塗	1週間放置後の接着状態			
	110℃で20分間焼付		25℃で乾燥	
1. アルキッドカーエナメル	優	秀	優	秀
2. アクリルカーラッカー1	優	秀	優	秀
3. アクリルカーラッカー2	優	秀	優	秀
4. ニトロセルロースラッカー3	不	良	優	秀
5. ポリウレタンコーティング4	優	秀	優	秀
6. スチレン変成アルキッド5	優	秀	優	秀
7. ソヤ・サツフラワーアルキッド6	優	秀	優	秀

1 デイッター社 デュラクリル

2 シヤーウインーウイリアム社 L11L 2434 アベックス

3 ウォーターラックファイニッシュ社 シミュラック 800

4 フレクト社 ヴエラタン

5 コツバース社 バイコボル S-102-5HV

6 シヤーウインーウイリアム社 エグセログラスブラック B9-

B14

上に用いたどのコーティングも、下塗していないポリプロピレン製品には接着しなかつた。これらの結果は、本発明の塩素化ポリプロピレン溶液が、ポリプロピレンの品物に塗装を施すための優秀な下塗剤であることを示している。

#### 例 12

例4の方法によつて調製したカルボキシル基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィン、を、例9の方法によつて塩素化する。固形の塩素化物を遊離させ分析すると、18パーセント(重量)の塩素含量を示す。

このマレイン酸化ポリエチレン塩素化物はキシレンに可溶である。5%(重量)溶液を作り、低密度ポリエチレンで作つたフィルムに塗布する。この被膜がけしたポリエチレンフィルムを、80℃で30分間乾燥すると、ポリエチレン上に0.1ミル(0.00025mm)の厚みの被膜が出来る。この下塗したポリエチレンフィルムの一部に1/2秒ブチレートトップコートで上塗を施した。上塗を80℃で30分間乾燥した。例10の方法で試験したところ、下塗したフィルムへの上塗の接着

性は優秀であつた。このブチレートトップコートは、下塗をしていないポリエチレンには接着しないであろう。

下塗したポリエチレンのその他の部分には、エクセロ装飾用光沢白色大豆、べにばな油、アルキッドペイントとして知られるシヤーウインーウイリアム社の塗料配合物で上塗りした。一夜乾燥後、この塗料は下塗りを施した面に接着した。しかしこの塗料は、下塗をしていないポリエチレン表面には接着しなかつた。

#### 例 13

ポリプロピレン分解物で、190℃における熔融粘度3300 cp.、対数粘度約0.42のもの、200gと、マレイン酸無水物10gと、蒸溜クロロベンゼン1500mlとを、3000mlのフラスコに入れた。このフラスコには、攪拌器と、液面下に達する塩素導入管と、苛性ソーダガス洗浄器に通ずるガス出口とが取付けてある。この混合物を117℃に加熱し、塩素を1分間に1.46ml(1分間に2.44g)の流速で溶液中に吹込んだ。

15

攪拌器を始動し、塩素の添加を87分間継続した。次にチツソを吹込んで溶液のガス抜きを行い、ポリマーをメタノールで析出させた。ポリマーをウォーミングブレンダー(Warming Blendor)中でメタノールで洗浄し、乾燥器中で乾燥した。

得られたポリマーは、塩素26.9%を含有し、赤外線分析でカルボキシル基の存在が認められなかった。例10のようにして試験して見ると、接着性は不良であつた。この例は、マレイン酸化と塩素化を同時に行つては、本発明のポリマーが得られないことを示している。

## 例 14

例9を塩素化の方を先にして再実験した。塩素化ポリマーのマレイン酸化を試みたが、30分の加熱だけで物質は黒色になり、分解してねばねばのものになり分離出来なかつた。この例は、塩素化ポリマーα-オレフィンにマレイン酸化出来ないことを示している。

## 例 15

例9を、塩素添加を25分後に中止して再実験した。塩素化生成物を回収し分析すると、重量で9.2%の塩素含量を示す。この塩素化物は25℃でトルエンにもキシレンにも不溶であつた。

## 例 16

例9を、塩素添加を1時間50分継続して再実験した。マレイン酸化塩素化生成物を回収し分析すると、重量で35.5%の塩素含量を示す。このマレイン酸化塩素化物は、キシレンおよびトルエンに容易に溶解した。この塩素化物の5%(重量)キシレン溶液を調製し、例10の方法によつて試験した。下塗を施したフィルムへの上塗の接着性は不良であつた。また、上塗によつて、下塗がかなり再溶解した。

## 例 17

例9を、塩素添加を2時間45分継続して再実験した。マレイン酸化塩素化ポリプロピレン樹脂をメタノールで析出せしめて回収し乾燥した。マレイン酸化塩素化樹脂は、重量で62%の塩素を含有した。

このマレイン酸化塩素化樹脂35%(重量)と、塩化ビフェニルで、屈折率1.639から1.641、ポアポイント(pour point)10℃、比重1.538の、モンサントケミカル社からアロクロル1254として市販されているもの15%(重

16

量)と、トルエン50%とより成る被膜剤を調製した。

この被膜を $\frac{1}{8}$ 鋼板に塗布した。一夜乾燥後、被膜は次のような特性を示した。

## 5 セロハンテープで測定した鋼への接着性

a. 乾燥試験 優 秀

b. 水中に7時間浸漬 優 秀

スウオード硬さ、ガラス%<sup>1</sup> 36

$\frac{1}{8}$ インチ鋼上のフィルム<sup>2</sup>の  
衝撃強さ、インチポンド

a. 表より >30

b. 裏より >30

1. I.C.I. スウオード ハートネス  
ロッカー(ガードナー ラボラトリ  
ー社製、ベテスダ、メリーランド州)  
にて測定

2. ガードナー衝撃試験器(ガードナ  
ー ラボラトリー社製、ベテスダ、メ  
リーランド州)にて測定

## 例 18

例9を、塩素添加を3時間継続して再実験した。マレイン酸化塩素化ポリプロピレン樹脂を回収し分析した。分析の示すところによれば、塩素化ポリプロピレン樹脂の塩素含量は重量で66.4%である。

この塩素化ポリプロピレン樹脂約20%(重量)と、エチレン/酢酸ビニル共重合体で、酢酸ビニル含量39~42%、熔融指数45~65の、デニボン社からエルバックス40として市販されているもの約13%(重量)と、キシレン約67%(重量)とより成る被膜剤を調製した。

この被膜を例17の方法によつて試験した。この被膜の特性は表1に示す通りである。

## 例 19

例6のカルボキシル基を含む非晶性ポリプロピレン200gを、例9の方法によつて塩素化する。得られたマレイン酸化塩素化非晶性樹脂の塩素含量は、重量で68.6%であつた。例18の方法によつて被膜を作り、試験した。得られた結果は表1に示す。

17

表 1

	例	
	18	19
伸長率(円錐心)ASTM D -522-60	>32	>32
スウオート硬さ、ガラス%	30	33
1/32インチ鋼板上、1ミル厚フ イルムの衝撃強さ、インチポ ント		
a. 表より	>30	>30
b. 裏より	>30	>30
セロハンテープ試験による鋼へ の接着性		
a. 乾試験	優秀	優秀
b. 湿試験	優秀	優秀
セロハンテープ試験によるアルミ ニウムへの接着性		
a. 乾試験	優秀	優秀
b. 湿試験	優秀	優秀

## 例 20

次のような配合の塗料を調製した。

原 料	重量%
例5によるマレイン酸化ポリエチレン を例9によつて、塩素含量66.9%ま で塩素化したもの	14.05
エレバックス 40	7.00
アロクロール 1260	2.13
エポキシ安定剤(A-5-ユニオン カーバイド社)	.35
キシレン	58.00
TiO <sub>2</sub>	18.47

この塗料の諸特性は次のようであつた。

18

25℃における粘度	700
固形分パーセント	42.0
顔料体積パーセント	20
5 1/32インチ鋼板上の被膜の衝撃強さ、 インチポント	
a. 表より	>30
b. 裏より	>30
10 鋼への接着性	
a. 乾試験	優秀
b. 湿試験	優秀
この塗料配合物を下地に塗布すると、耐化学薬 品性および耐湿性を有する被膜を形成した。	
15 例 21	
例2の方法で調製したカルボキシル基を含むポリ プロピレン200φを、例9の方法によつて、 塩素含有量72%(重量)まで塩素化した。例	
20 18の方法で被膜を作り、試験した。得られた結 果を表2に示す。	
例 22	
例2の方法で調製したカルボキシル基を含むポリ プロピレン200φを、例9の方法によつて、 塩素含有量55%(重量)まで塩素化した。例	
25 18の方法で被膜を作り、試験した。得られた結 果を表2に示す。	

19

20

表 2

	例	
	2 1	2 2
伸長率	1 5	> 3 2
スウオード硬さ ガラス%	4 1	1 0
$\frac{1}{8}$ インチ鋼板上、1 ミル厚フイルムの衝撃強さ、インチポンド		
a. 表より	1 6	> 3 0
b. 裏より	1 2	> 3 0
セロハンテープ試験による鋼への接着性		
a. 乾試験	良好	良好
b. 湿試験	良好	良好
セロハンテープ試験によるアルミニウムへの接着性		
a. 乾試験	良好	良好
b. 湿試験	良好	良好

表2が示すように、これらの被膜の鋼およびアルミニウムへの接着性は、塩素含有量60から70%（重量）の塩素化ポリマーほど良くはなかつた。また、55%塩素含有のポリ- $\alpha$ -オレフィン塩素化物から作られた被膜は、もつと高度に塩素化されたポリマーほどの硬度を有しなかつた。例21の方法で作られた高度塩素化ポリマーは、表1と表2を比較すればわかるように、塩素含有量66.8%のポリマーの示したような望ましい衝撃強さは有しない。

これによつて本発明のカルボキシル基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィン塩素化物が、いろいろな下地に対し、下塗剤もしくは被膜剤として用いられ得ることは明らかである。そのような下地としてはポリ- $\alpha$ -オレフィンおよび金属表面が含まれる。これらの塩素化ポリマーは、ポリエチレン表面を印刷したり、塗装したり、装飾したり出来るようにするために用いうる。更に、これらの塩素化ポリマーによつて作られる被膜は、下地に対する接着性を含め、良好な物理的性質を有する。

本発明の各種の態様を以下更に詳しく説明する。本発明の実施に関する好ましい実施態様を示す以

下の実施例により、本発明は更に明瞭に理解される。

本発明の実施の態様および製品を総括列記すれば、次の通りである。

- 5 (1) カルボキシル基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィン塩素化物の製造法であつて、ポリ- $\alpha$ -オレフィンを不飽和カルボキシル基を含む化合物と反応させることによつて得られるカルボキシル基を含むポリ- $\alpha$ -オレフィンを塩素化することよりなる方法。
- 10 (2) 第1項による製造法において、上記ポリ- $\alpha$ -オレフィンがポリプロピレンである方法。
- (3) 第2項による製造法において、上記カルボキシル基を含む不飽和化合物がマレイン酸無水物である方法。
- (4) 第3項による製造法において、カルボキシル基を含むポリプロピレン塩素化物が、重量で約10から約30パーセントの塩素を含有するものである方法。
- 20 (5) 第1項による製造法において、上記ポリ- $\alpha$ -オレフィンがポリエチレンである方法。
- (6) 第5項による製造法において、上記カルボキシル基を含む不飽和化合物がマレイン酸無水物である方法。
- 25 (7) 第6項による製造法において、カルボキシル基を含むポリエチレン塩素化物が、重量で約60から約70パーセントの塩素を含有するものである方法。
- (8) 第6項による製造法において、カルボキシル基を含むポリエチレン塩素化物が、重量で約10から約30パーセントの塩素を含有するものである方法。
- (9) 第8項による製造法において、上記カルボキシル基を含むポリエチレン塩素化物が、重量で18パーセントの塩素を含有するものである方法。
- (10) 第1項の方法によつて作られる生成物。
- (11) 第2項の方法によつて作られる生成物。
- (12) 第3項の方法によつて作られる生成物。
- (13) 第4項の方法によつて作られる生成物。
- (14) 第5項の方法によつて作られる生成物。
- (15) 第6項の方法によつて作られる生成物。
- (16) 第7項の方法によつて作られる生成物。
- (17) 第8項の方法によつて作られる生成物。

21

(18) 第9項の方法によつて作られる生成物。

㉔特許請求の範囲

1 190℃における熔融粘度約100-5000  
cp.およびテトラリン中145℃で測定した対数  
粘度約0.1-0.5を有するポリ $\alpha$ -オレフィンと5  
不飽和カルボン酸とを反応させてカルボキシル基  
を含むポリ $\alpha$ -オレフィンを形成し、次いで該カ

22

ルボキシル基を含むポリ $\alpha$ -オレフィンの溶液を  
塩素化することからなるカルボキシル基を含むポ  
リ $\alpha$ -オレフィンの塩素化物下塗剤の製法。

㉕引用文献

仏国特許 1549123